

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-91452

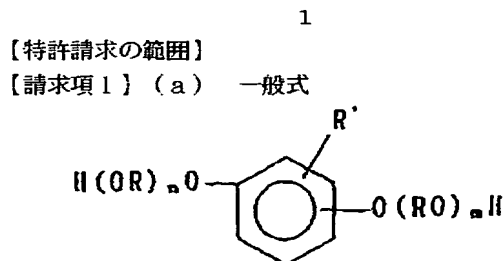
(24) (44)公告日 平成7年(1995)10月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/02	L Q C			
C 0 8 G 65/28	N Q J			
C 0 8 K 5/053				
5/17				
// C 0 8 G 18/66	N E T			

請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平1-308370	(71)出願人	999999999 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町4丁目1番1号
(22)出願日	平成1年(1989)11月28日	(72)発明者	山森 悠史 兵庫県川辺郡猪名川町伏見台3-2-41
(65)公開番号	特開平2-255818	(74)代理人	弁理士 牧野 逸郎
(43)公開日	平成2年(1990)10月16日	審査官	橋本 栄和
(31)優先権主張番号	特願昭63-305028	(56)参考文献	特開 昭59-197417 (J P, A) 特開 昭61-4718 (J P, A) 特開 昭62-121719 (J P, A) 特開 昭61-148223 (J P, A)
(32)優先日	昭63(1988)11月30日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 硬質ウレタンフォーム用ポリオール組成物



(式中、Rはエチレン基又はプロピレン基を示し、このRを含む二つの基は相互にメタ位又はオルソ位にある。m及びnは1より大きい数であつて、m+n=3~40である。R'は水素又は低級アルキル基を示す。)

で表わされるポリオールをポリオール成分の20~50重量%含有すると共に、

(b) 炭素数2~6の低分子量グリコール類、脂肪族

2

ポリアミン類及び芳香族ジアミン類から選ばれる架橋剤をポリオール成分100重量部に対して5~15重量部含有することを特徴とする硬質ウレタンフォーム用ポリオール組成物。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

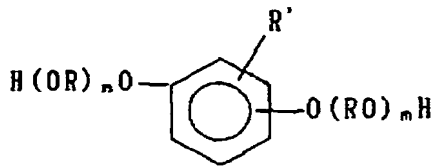
本発明は、機械的強度、フォーム脆性及び耐熱性にすぐれる硬質ウレタンフォームを与えるポリオール組成物に関する。

10 従来の技術

硬質ウレタンフォームは、従来、通常、ポリオール成分として低分子量又は高官能性ポリオールを用いることによつて製造されている。従つて、かかる硬質ウレタンフォームは、機械的強度にはすぐれるものの、脆性に劣り、また、耐熱性にも自ずから限界がある。

発明が解決しようとする課題

本発明者らは、硬質ウレタンフォームの製造における上記した問題を解決するために鋭意研究した結果、ポリオール成分として、特に、一般式



(式中、Rはエチレン基又はプロピレン基を示し、このRを含む二つの基は相互にメタ位又はオルソ位にある。m及びnは1より大きい数であつて、 $m+n=3\sim 40$ である。R'は水素又は低級アルキル基を示す。)

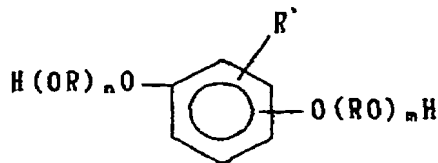
で表わされるポリオールを用いると共に、所定の架橋剤を併用することによつて、すぐれた機械的強度を保持しつつ、そのフォーム脆性及び耐熱性を改善し得ることを見出して、本発明に至つたものである。

従つて、本発明は、機械的強度、フォーム脆性及び耐熱性にすぐれる硬質ウレタンフォームを与えるポリオール組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明による硬質ウレタンフォーム用ポリオール組成物は、

(a) 一般式



(式中、Rはエチレン基又はプロピレン基を示し、このRを含む二つの基は相互にメタ位又はオルソ位にある。m及びnは1より大きい数であつて、 $m+n=3\sim 40$ である。R'は水素又は低級アルキル基を示す。)

で表わされるポリオールをポリオール成分の20～50重量%含有すると共に、

(b) 炭素数2～6の低分子量グリコール類、脂肪族ポリアミン類及び芳香族ジアミン類から選ばれる架橋剤をポリオール成分100重量部に対して5～15重量部含有することを特徴とする。

本発明による硬質ウレタンフォーム用ポリオール組成物において、ポリオール成分として用いる上記したポリオールは、例えば、レゾルシン、カテコール又はクレゾルシン等に所定量のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加させることによつて得ることができる。従つて、上記一般式において、Rを含む二つの基は、相互にメタ位又はオルソ位にある。上記ポリオールは、通常、m及びnの種々異なる混合物として得られる。本発明においては、レゾルシン、カテコール、又はクレゾルシン等へのそれぞれのエチレンオキシド及び

／又はプロピレンオキシド付加物を単独にて、又は混合物として用いることができる。

また、かかるポリオールにおいて、R'は水素又は低級アルキル基であり、低級アルキル基の具体例として、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができる。しかし、R'は好ましくは水素である。

上記一般式で表わされるかかるポリオールにおいて、m及びnは1より大きい数であつて、且つ、 $m+n$ で表わされるアルキレンオキシド付加モル数は3～40である。

付加モル数が3よりも小さいときは、得られる硬質ウレタンフォームは、耐熱性においては改善されているが、靱性が乏しく、種々の製品としての実用性に欠ける場合がある。他方、付加モル数が40を越えるときは、得られる硬質ウレタンフォームが機械的強度、得に、曲げ強度に劣り、また、耐熱性にも劣る。

ウレタンフォームの製造においては、用いるポリオールを水酸基価で表わすのが便利である。この意味において、本発明において用いる上記付加物は、水酸基価が50～480の範囲にある。

本発明による硬質ウレタンフォーム用ポリオール組成物において、上記付加物は、ポリオール組成物の20～50重量%を占める。ポリオール組成物の20重量%よりも少ないときは、脆性及び耐熱性が改善された硬質ウレタンフォームを得ることができない。他方、50重量%を越えて多量に用いるときは、得られるウレタンフォームが硬度が小さく、硬質フォームとしての実用性に欠けることとなる。好ましくは、付加物は、ポリオール組成物の25～45重量%、特に30～40重量%を占めるように用いられる。

更に、本発明による組成物は、架橋剤を含有する。かかる架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等の炭素数2～6の低分子量グリコール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族ポリアミン類、メチレン- α -クロロアニリン、4,4'-ジフェニルメタンジアミン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン等の芳香族ジアミン類が用いられる。これら架橋剤は、通常、ポリオール成分100重量部に対して5～15重量部の範囲で用いられる。

特に、本発明によるポリオール組成物は、得られる硬質ウレタンフォームが高温環境下において、一層、長期間にわたる使用によく耐える耐熱性を有するように、架橋剤として上記炭素数2～6のグリコールをポリオール成分100重量部に対して5～15重量部含有するのが好ましい。

本発明による硬質ウレタンフォーム用ポリオール組成物は、これをポリイソシアネートと組み合わせることによつて、硬質ポリウレタンが製造される。ここに、ポリイソシアネートとしては、特に、限定されるものではなく、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの種々の量比での混合物、例えば、80/20 (TDI-80) や65/35 (TDI-65) の混合物、粗トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、粗製MDIとして知られるポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、ジアニジレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)マレエート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、クメン-2,4-ジイソシアネート、4-メトキシ-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-ブromo-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-エトキシ-1,3-フェニレンジイソシアネート、2,4'-ジイソシアナトジフェニルエーテル、5,6-ジメチル-1,3-フェニレンジイソシアネート、2,4-ジメチル-1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジフェニルエーテル、ビス-5,6-(イソシアナトエチル)ピシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、ベンジレンジイソシアネート、4,6-ジメチル1,3-フェニレンジイソシアネート、9,10-アントラセンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジベンジル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2,6-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニル、2,4-ジイソシアナトスチルベン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニル、1,4-アントラセンジイソシアネート、2,5-フルオレンジイソシアネート、1,8-ナフタレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトベンズフラン、2,4,5-トルエントリイソシアネート、これらポリイソシアネートのカルボジイミド変成体、ヒウレット変成体、二量体、三量体、これらポリイソシアネートと活性水素化合物との末端イソシアネート基ブレポリマー等を挙げることができ、これらは単独にて、又は二種以上の混合物として用いられる。

ポリイソシアネートとして、通常、脂肪族ポリイソシアネート又は芳香族ポリイソシアネートが用いられるが、特に、得られる硬質ウレタンフォームの機械的強度及び硬度の点から、芳香族ポリイソシアネートが好ましく用いられる。

本発明によるポリオール組成物は、前記付加物以外のポリオールとしては、従来より硬質、半硬質又は硬質ウレタンフォームの製造において用いられる任意のポリオールが用いられる。このようなポリオールとしては、例え

ば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、グラフトポリオール等が用いられる。

より具体的には、ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタングリコール、ヘキサングリコール等のグリコール類、又はトリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオールのようなポリオール類と、例えば、アジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸、フタル酸等のジカルボン酸との縮合反応によつて得られるものを挙げることができる。

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトール、シヨ糖等のポリオール類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させることによつて得られるものや、或いはアンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、エチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、トリレンジアミン等のアミン化合物に前記したようなアルキレンオキサイドを付加させることによつて得られるものを挙げることができる。

ポリエステルポリエーテルポリオールとしては、上記したようなポリエーテルポリオールを例えばアジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸、フタル酸等のジカルボン酸に反応させることによつて得られるものを挙げることができる。

また、グラフトポリオールとしては、上記のようなポリエーテルポリオールに重合性不飽和基を有する単量体、例えば、スチレンやアクリロニトリル等を重合させることによつて得られるものを挙げることができる。これらポリオールは単独で又は2種以上の混合物として用いられる。

本発明によるポリオール組成物を用いて、硬質ポリウレタンフォームを製造するには、用いるポリイソシアネートにおけるイソシアネート基とポリオール組成物における活性水素との当量比(NCO/OH)が0.8~1.5、好ましくは0.9~1.1の範囲にあるように、ポリイソシアネートとポリオール組成物とを反応させる。

更に、硬質ウレタンフォームの製造においては、触媒及び発泡剤が用いられ、必要に応じて、界面活性剤又は整泡剤、安定剤、着色剤等が用いられる。

上記触媒としては、特に限定されるものではなく、従来より知られている任意のものが用いられる。例えば、アミン触媒としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-オクタデシルモルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルジエ

タノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、ジエチレントリアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス〔2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル〕エーテル、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、トリエチレンジアミンの硫酸塩等の種々の塩、第1級又は第2級アミンのアミノ基のオキシアルキレン付加物等を挙げることができる。

また、有機金属系触媒としては、例えば、酢酸スズ、オクチル酸スズ、オレイン酸スズ、ラウリン酸スズ、ジブチルスズジクロライド、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等を挙げることができる。

これら触媒は、単独にて、又は二種以上の混合物として用いられる。その使用量は、通常、組成物において活性水素を有する化合物100重量部に対して、0.001~5重量部の範囲が好適である。

また、発泡剤としては、水や種々のハロゲン化炭化水素、例えば、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、塩化メチレン、トリクロロトリフルオロエタン、ジブromotetraフルオロエタン、トリクロロエタン、及びペンタン、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素を挙げることができる。これら発泡剤も単独にて、又は二種以上の混合物として用いられる。通常は、水は、ポリオールを含む活性水素化合物及びポリイソシアネートの合計量に基づいて0.05~2重量%、好ましくは0.2~1.0重量%の範囲で用いられる。また、ハロゲン化炭化水素は、ポリオールを含む活性水素化合物及びポリイソシアネートの合計量に基づいて0~12重量%の範囲で用いられる。

整泡剤も、従来より知られている通常の有機ケイ素系界面活性剤が用いられる。具体例として、例えば、日本ユニカー(株)製のL-520、L-532、L-540、L-544、L-550、L-3550、L-3600、L-3601、L-5305、L-5305、L-5307、L-5309、L-5710、L-5720、L-5740M等や、トーレシリコン(株)製のSH-190、SH-192、SH-194、SH-200、SRX-253、SRX-274C、SF-2961、SF-2962、SRX-280A、SRX-294A等、信越シリコン(株)製のF-114、F-121、F-122、F-220、F-230、F-258、F-260B、F-317、F-341、F-601、F-335等を挙げることができる。これら整泡剤は、組成物において、活性水素を有する化合物とポリイソシアネートとの合計量100重量部に対して、通常、0.25~2重量部の範囲である。

発明の効果

以上のように、本発明によれば、ポリオール成分とし

て、前述したようなレゾルシン、カテコール又はクレゾルシン等への所定量のエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイド付加物を特定の割合にて含む組成物を用いることによつて、機械的強度にすぐれると共に、脆性及び耐熱性が改善された硬質ウレタンフォームを得ることができる。

実施例

以下に本発明にて用いる前記付加物の製造例を示す参考例と共に、本発明の実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

参考例1

温度計と攪拌機とを備えた加圧可能な反応容器にレゾルシン3kgを仕込み、次いで、水酸化カリウムのフレーク30gを仕込んだ後、反応容器内を窒素置換し、120~130°Cの温度に加熱して、水酸化カリウムを溶解させた。

混合物の温度を110~130°Cに保持しつつ、これにエチレンオキサイド24.4kgを8時間にわたつて加え、更に、上記温度にて約1時間、攪拌した後、僅かに残存する未反応のエチレンオキサイドを窒素にてストリッピングした。次いで、反応混合物を90~110°Cの温度に冷却し、これに少量の水及び合成ケイ酸マグネシウム200gを加えて、約1時間攪拌した後、ケイ酸マグネシウムを濾過によつて除き、脱水し、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン27gを加えた。

このようにして得たポリオールは、水分0.02%を含有し、水酸基価111、pH6.9、レゾルシン1モル当りのエチレンオキサイド全付加量20.2モルの淡黄色の粘稠な液体であつた。

参考例2

参考例1と同様の反応容器にカテコール3kgと水酸化カリウムのフレーク45gを仕込み、水酸化カリウムを溶解させた後、減圧下に反応容器内に窒素を吹き込んで脱水した。

この混合物に最初にプロピレンオキサイド7kgを3時間にわたつて加え、次いで、エチレンオキサイド10kgを7時間にわたつて加えて反応させ、以後、参考例1と同様に処理して、水分0.03%を含有し、水酸基価157、pH6.8、カテコール1モル当りのエチレンオキサイド全付加量8.4モル、プロピレンオキサイドの全付加量4.4モルの付加物を淡黄色の粘稠な液体として得た。

実施例1、2及び比較例1

第1表に示す処方の組成物を調製し、鉄からなる1000mm×250mm×10mmの金型を50±5°Cとし、ヘネツク社製の発泡機を用いて、3分間加熱発泡させ、硬質ウレタンフォームを製造した。第1表にその物性を示す。

尚、第1表において、ポリオールAはシヨ糖グリセリンのプロピレンオキサイド付加物(水酸基価460)、ポリオールBはトリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加物(水酸基価920)、ポリオールCは、前記参考

例1にて得たレゾルシンへのエチレンオキサイド付加物（水酸基価111）、ポリオールDは、前記参考例2にて得たカテコールへのエチレンオキサイドプロピレンオキサイド付加物（水酸基価157）を示す。また、ポリイソシアネートとしては、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート（日本ポリ

第 1 表

	実施例		比較例
	1	2	1
組成物処方（重量部）			
ポリオールA	40	40	100
ポリオールB	30	30	—
ポリオールC	30	—	—
ポリオールD	—	30	—
エチレングリコール	10	10	—
水	1.0	1.0	1.0
フレオン-11	6.0	6.0	6.0
トリエチレンジアミン	0.3	0.3	0.3
F-335	1.0	1.0	1.0
イソシアネート指数	1.05	1.05	1.05
フォーム物性（製造時）			
密度（g/cm ³ ）	0.2	0.2	0.2
圧縮強度（kg/cm ² ）	19.8	19.6	22.4
曲げ弾性率（kg/cm ² ）	1050	1090	1240
曲げ強度（kg/cm ² ）	72	73	76

	実施例		比較例
	1	2	1
（耐久試験後）			
圧縮強度（kg/cm ² ）	20.4	19.4	13.6
曲げ弾性率（kg/cm ² ）	1096	1110	740
曲げ強度（kg/cm ² ）	76	74	41

ウレタン（株）製ミリオネートMR-200）を用いた。

- 10 物性測定において、曲げ強度及び曲げ弾性率は、13×110×10mm（厚み）の試験片を調製し、スパン50.8mmにて測定した。また、圧縮強度は、30×30×10mm（厚み）の試験片を調製し、厚み方向に30%圧縮した。

次に、得られた硬質フォームを100°Cの温度にて1000時間放置した後、同様にして、曲げ強度、曲げ弾性率及び圧縮強度を測定し、耐久試験後の物性として示す。

本発明による硬質ウレタンフォームは、強度及び脆性のバランスにすぐれと共に、耐熱性にすぐれ、耐久試験後にも物性の低下がない。